

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-165891

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
C08L 63/00
C08L 71/02
// C08G 65/28

(21)Application number : 06-255468

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1994

(72)Inventor : HIGUCHI TOSHIHIKO
DOI TAKAO
HAYAKAWA KIYOKO

(30)Priority

Priority number : 05264942 Priority date : 22.10.1993 Priority country : JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a curable compd. which has excellent workability and gives a cured item excellent in strengths, elongation, etc., by compounding a specific polyoxyalkylene polymer deriv. with an epoxy compd. as main ingreadients in a specified wt. ratio.

CONSTITUTION: A curable compsn. is prepd. by mixing a polyoxyalkylene polymer deriv. which is obt'd. by reacting an alkylene oxide in the presence of a composite metal cyanide complex as a catalyst using an initiator having at least four hydroxyl groups per molecule and which has a number average mol.wt. of 5,000 or higher and at least one reactive silicon group of the formula (wherein R¹ is a 1-20C monovalent hydrocarbon group; X is a hydrolyzable group; and a is 1, 2, or 3) per molecule (A), an epoxy compd. (B), and if necessary a compd. having an epoxy group or epoxy-reactive group and a reactive silicon group (C) in wt. ratios of A/B and (A+B) / C of (100/1)-(100/200) and (100/0)-(100/30), respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3475519

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

26.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-165891

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N J J			
C 0 8 L 63/00	N K B			
71/02	L Q E			
// C 0 8 G 65/28	N Q P			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-255468

(22) 出願日 平成6年(1994)10月20日

(31) 優先権主張番号 特願平5-264942

(32) 優先日 平5(1993)10月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 樋口 俊彦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 早川 聖子

神奈川県横浜市金沢区長浜1-7-3-211

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にて合成した分子量17000のポリオキシプロピレンテトラオール末端を変性して得られる、反応性ケイ素含有基を有する有機重合体、(B) エポキシ樹脂、及び、(C) エポキシ基又はエポキシ基と反応しうる官能基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含む化合物、を含む組成物。

【効果】 この硬化性組成物は作業性に優れ、高強度かつ高伸度の硬化物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 複合金属シアン化物錯体 (D) を触媒として、一分子当たり少なくとも4個の水酸基を有する開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体

(E) の誘導体であり、下記式 (1) で示される反応性ケイ素含有基を全分子平均で一分子当たり1個以上有する有機重合体、

(B) エポキシ基含有化合物、及び、必要に応じ

(C) エポキシ基又はエポキシ基と反応しうる官能基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含有する化合物、とを含有し、

重量比で (A) 成分 / (B) 成分が 100 / 1 ~ 100 / 200 であり、 $((A) \text{ 成分} + (B) \text{ 成分}) / (C) \text{ 成分}$ が 100 / 0 ~ 100 / 30 であることを特徴とする硬化性組成物。

$-SiX, R^1, \dots (1)$

ただし、式中 R^1 は炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、X は加水分解性基、a は 1、2 又は 3 である。

【請求項2】 複合金属シアン化物錯体 (D) が亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体である、請求項1の硬化性組成物。

【請求項3】 アルキレンオキシドがエチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種である、請求項1の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高強度かつ高伸度の硬化物を与える、特に作業性に優れた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 末端加水分解性ケイ素基を有するポリエーテル化合物は硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物等の用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、一般的には強度が弱いという欠点を有し、特に強度の要求される弾性接着剤等の用途には単独で用いることが困難であった。この強度を改良するために、エポキシ樹脂を併用する方法が提案されている (特開昭 61-268720 号公報参照) が、この場合、得られる硬化物の伸びが十分ではないという欠点を有している。

【0004】 そこで、本発明者らは、高分子量かつ M_w/M_n の狭いケイ素基含有有機重合体とエポキシ基含有化合物を併用した組成物を提案 (特開平 4-298525 号公報参照) し、硬化物の伸びと強度のバランスに優れたかつ低粘度の組成物が得られている。しかし用途によっては更に一層の低粘度化が必要とされている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、有機重合体の主鎖として多官能のポリオキシアルキレン重合体を用いた、硬化物の物性と同時に低粘度で作業性にも著しく優れた硬化性組成物に関するものである。

【0006】 すなわち本発明は、

(A) 複合金属シアン化物錯体 (D) を触媒として、一分子当たり少なくとも4個の水酸基を有する開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体 (E) の誘導体であり、下記式 (1) で示される反応性ケイ素含有基を全分子平均で一分子当たり1個以上有する有機重合体、

(B) エポキシ基含有化合物、及び、必要に応じ

(C) エポキシ基又はエポキシ基と反応しうる官能基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含有する化合物、とを含有し、

重量比で (A) 成分 / (B) 成分が 100 / 1 ~ 100 / 200 であり、 $((A) \text{ 成分} + (B) \text{ 成分}) / (C) \text{ 成分}$ が 100 / 0 ~ 100 / 30 であることを特徴とする硬化性組成物である。

【0007】 $-SiX, R^1, \dots (1)$

ただし、式中 R^1 は炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、X は加水分解性基、a は 1、2 又は 3 である。

【0008】 本発明において有機重合体 (A) は、複合金属シアン化物錯体 (D) の存在下、一分子当たり少なくとも4個の水酸基を有する開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得られるポリオキシアルキレン重合体 (E) の誘導体である。

【0009】 複合金属シアン化物錯体 (D) の使用により、従来のアルカリ金属触媒等を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体より M_w/M_n が狭く、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体 (E) が得られる。

【0010】 ポリオキシアルキレン重合体 (E) の官能基数は開始剤の水酸基の数により任意にコントロールでき、分子量を同等にした場合、多官能であるほどポリオキシアルキレン重合体 (E) の粘度が低くなる。また、有機重合体 (A) を含有する組成物の硬化後の硬化体の物性は、反応性ケイ素含有基の含有量により自由にコントロールでき、有機重合体 (A) の官能基数が高くなると硬化体の伸びも低下する傾向がある。

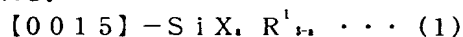
【0011】 本発明に使用する開始剤の一分子当たりの水酸基の数は少なくとも4個であるが、粘度、強度と伸び等の物性のバランスから 4 ~ 6 個であることが特に好ましい。また、用途によっては硬化体の物性をコントロールするために、3個以下の水酸基を有する開始剤を用いた同様のポリオキシアルキレン重合体 (E) の誘導体である有機重合体を混合して使用することもできる。

【0012】 複合金属シアン化物錯体 (D) としては特

公昭46-27250号公報記載のものが使用できる。亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が特に好ましく、そのエーテル及び／又はアルコール錯体が好ましい。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）等が好ましく、錯体の製造時の取扱から特にグリムが好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報記載のt-ブタノールが好ましい。

【0013】ポリオキシアルキレン重合体（E）としてはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキセン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物及び又はこれらの共重合体が挙げられる。ポリオキシアルキレン重合体（E）はエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種のアルキレンオキシドを反応させて得られる重合体であることが好ましい。

【0014】反応性ケイ素含有基は下記式（1）で示される。



ただし、式中 R^1 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2又は3である。

【0016】式（1）中の R^1 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基又はフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、プロペニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0017】式（1）中のXは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロベニルオキシ基等が例示できる。

【0018】式（1）中のaは1、2又は3であり、2又は3であることが好ましい。

【0019】次に有機重合体（A）の製造方法について説明する。本発明における有機重合体（A）は、下記（イ）、（ロ）、（ハ）、（ニ）に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に反応性ケイ素含有基を導入して製造されるものが好ましい。このような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤等に利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0020】（イ）官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入したものと下記式

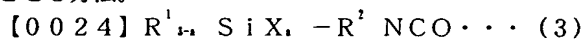
（2）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



ただし、式中 R^1 、X、aは前記に同じである。

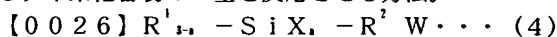
【0022】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基及び官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合させる方法、オレフィン基を有する開始剤にアルキレンオキシドを重合する方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテル等のオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法等が挙げられる。

【0023】（ロ）官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に下記式（3）で表される化合物を反応させる方法。



ただし、式中 R^1 、X、aは前記に同じ、 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基である。

【0025】（ハ）官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に下記式（4）で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



ただし、式中 R^1 、 R^2 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基及びアミノ基（1級又は2級）から選ばれた活性水素含有基である。

【0027】（ニ）官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式（4）で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0028】反応性ケイ素含有基数は全分子平均で一分子当たり1個以上である。

【0029】本発明における有機重合体（A）としては、数平均分子量が5000以上である有機重合体を使用でき、特に、数平均分子量5000～30000の有機重合体が好ましい。有機重合体（A）の数平均分子量が5000より低いと硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が30000を超えると硬化物の柔軟性及び伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなってしまい、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000～30000が好ましい。

【0030】本発明に（B）成分として用いるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック

型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等が例示しうるが、これらに限定されず、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用しうる。

【0031】本発明において、必要に応じ(C)エポキシ基又はエポキシ基と反応しうる官能基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含有する化合物、を使用しうる。該化合物におけるエポキシ基と反応しうる官能基としては、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基等が例示しうるが特にこれらに限定されない。反応性ケイ素含有基としては、成分(A)に含まれる反応性ケイ素含有基と同様の官能基が例示しうる。

【0032】(C)エポキシ基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含有する化合物としては具体的には、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を例示しうる。

【0033】また(C)エポキシ基と反応しうる官能基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含有する化合物としては、具体的には以下のものが例示しうる。これらの化合物は単独で用いても、また2種以上を併用してもよい。

【0034】N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス[(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレントトラミン、3-(N,N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン等のアミノ基含有シラン類、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(N-カルボキシメチルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシル基含有シラン類等。

【0035】(A)成分に対する(B)成分の使用割合としては、重量比で(A)成分/(B)成分=100/

1~100/200が好ましい。(A)成分がこれよりも多い場合には、硬化物の強度が不十分となり、これよりも少ない場合には伸度が不十分となる。本発明において(C)成分は、重量比で((A)成分+(B)成分)/(C)成分=100/0~100/30の範囲で使用される。

【0036】本発明においてはエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できる。使用しうるエポキシ樹脂硬化剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン類、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類、2級アミン類、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類、3級アミン塩類、酸無水物類、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、3フッ化ホウ素錯化合物類、イミダゾール類、ジシアンジアミド類等が例示しうるが、これらに限定されない。

【0037】また、組成物中(A)成分ないし(C)成分中の反応性ケイ素含有基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。硬化促進触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸錫及びジブチル錫ジラウレートのようなカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のようなアミン塩、並びに他の酸性触媒及び塩基性触媒を使用しうる。

【0038】本発明の組成物には更に必要であれば、補強剤、充填剤、可塑剤、タレ止め剤等を含ませてもよい。補強剤としてはカーボンブラック、微粉末シリカ等が、充填剤としては炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ等が、可塑剤としてはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート、塩素化パラフィン及び石油系可塑剤等が、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料及びフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料が、タレ止め剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等が挙げられる。

【0039】本発明の硬化性組成物は、シーリング材、防水剤、接着剤、コーティング剤等に使用しうるが、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0040】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。参考例1~2により有機重合体(A)の製造例を示す。次に、参考例3~4により比較例に用いる有機重合体の製造例を示す。

【0041】[参考例1]特開平3-72527号公報記載の方法により、ペンタエリスリトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量17000のポリオキシプロピレントラオールを得た。次いで、

ナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて、末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。更に塩化白金酸を触媒として末端にメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.8個の反応性ケイ素含有基を有する有機重合体(P1)を得た。この有機重合体の粘度は、25℃、BH型粘度計で測定したところ7000cPであった(以下粘度測定条件は同様)。

【0042】[参考例2] 特開平3-72527号公報記載の方法により、ソルビトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量17000のポリオキシプロピレンヘキサノールを得た。次いで、ナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて、末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒として末端にメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均2.4個の反応性ケイ素含有基を有する有機重合体(P2)を得た。この有機重合体の粘度は5500cPであった。

【0043】[参考例3] 特開平3-72527号公報記載の方法により、分子量1000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量17000のポリオキシプロピレンジオールを得た。次いで、ナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて、末端水酸基をアリルオキシ*

*基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒として末端にメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.4個の反応性ケイ素含有基を有する有機重合体(P3)を得た。この有機重合体の粘度は18000cPであった。

【0044】[参考例4] 特公昭60-12363号公報記載の方法により、数平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールを苛性カリの存在下、トリス(クロロメトキシ)ベンゼンと反応させ、さらに末端水酸基を塩化アリルと反応させて、末端アリルオキシ基としたのち、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、有機重合体(P4)を得た。この有機重合体の数平均分子量は8000、粘度は26000cPであった。

【0045】[実施例及び比較例] 参考例1~4で得られた有機重合体(P1~P4)100重量部、エポコート828(油化シェルエポキシ(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50重量部、2,4,6-トリス-(ジメチルアミノメチル)フェノール5重量部、ジブチル錫ジラウレート2重量部、さらに実施例2のみアミノプロピルメチルジメトキシシラン2重量部を添加し、よく混合し組成物を得た。その組成物を用いて2mm厚のシートを作成し20℃で7日、更に50℃で7日硬化養生後に物性の測定を行った。各組成物の粘度及び硬化物シートの物性(引張強度(T)、破断時伸び(E))を表1に示す。

【0046】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
有機重合体	P1	P2	P3	P4
粘度 (cP)	8000	6500	19000	28000
シート物性				
T ₁ (kg/cm ²)	40	35	40	20
E (%)	600	400	900	300

【0047】

【発明の効果】複合金属シアン化物錯体を用いて、水酸基を少なくとも4個有する開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得られたポリオキシアルキレン重合体の誘

導体であって反応性ケイ素含有基を含有する有機重合体とエポキシ含有化合物を併用することにより、従来知られているものより組成物が低粘度で作業性に優れ、高伸度かつ高強度な硬化物が得られるという効果を有する。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年1月23日(2002. 1. 23)

【公開番号】特開平 7-165891

【公開日】平成7年6月27日(1995. 6. 27)

【年通号数】公開特許公報 7-1659

【出願番号】特願平 6-255468

【国際特許分類第7版】

C08L 101/00 LTA

C08K 3/00 KAA

5/54 KCD

9/06 KCQ

C08L 61/06 LNB

LND

61/20 LNL

63/00 NJS

NJT

C08G 59/40 NJJ

C08L 63/00 NKB

71/02 LQE

// C08G 65/28 NQP

【F I】

C08L 101/00 LTA

C08K 3/00 KAA

5/54 KCD

9/06 KCQ

C08L 61/06 LNB

LND

61/20 LNL

C08G 59/40 NJJ

C08L 63/00 NKB

71/02 LQE

C08G 65/28 NQP

【手続補正書】

【提出日】平成13年6月4日(2001. 6. 4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 複合金属シアニ化物錯体 (D) を触媒として、一分子当たり少なくとも4個の水酸基を有する開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体 (E) の誘導体であり、下記式(1)で示される反応性ケイ素含有基を全分子平均で一分子当たり1個以上有する有機重合体、

(B) エポキシ基含有化合物、及び、必要に応じ

(C) エポキシ基又はエポキシ基と反応しうる官能基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含有する化合物、とを含有し、

重量比で(A)成分/(B)成分が100/1~100/200であり、((A)成分+(B)成分)/(C)成分が100/0~100/30であることを特徴とする硬化性組成物。

$-SiX_aR^{1'}_{3-a} \cdots (1)$

ただし、式中 $R^{1'}$ は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2又は3である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】そこで、本発明者らは、高分子量かつ M_w/M_n の小さいケイ素基含有有機重合体とエポキシ基含有化合物を併用した組成物を提案（特開平4-298525号公報参照）した。この提案によれば、硬化物の伸びと強度のバランスに優れかつ低粘度の組成物が得られている。しかし用途によっては更に一層の低粘度化が必要とされている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】複合金属シアン化物錯体（D）の使用により、従来のアルカリ金属触媒等を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体より M_w/M_n が小さく、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体（E）が得られる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】式（1）中の R^1 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基又はフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】式（1）中のXは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ

基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基等が例示できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基及び官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合させる方法、オレフィン基を有する開始剤にアルキレンオキシドを重合する方法、又はアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテル等のオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法等が挙げられる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】（C）エポキシ基及び反応性ケイ素含有基とを同一分子中に含有する化合物としては具体的には、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等を例示する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】〔参考例4〕特公昭60-12363号公報記載の方法により、数平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールを水酸化カリウムの存在下、トリス（クロロメトキシ）ベンゼンと反応させ、さらに末端水酸基を塩化アリルと反応させて、末端アリルオキシ基としたのち、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、有機重合体（P4）を得た。この有機重合体の数平均分子量は8000、粘度は26000cPであった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.